

- Nebenprodukt der Photolyse stimmt laut  $^1\text{H-NMR}$ -Analyse (vgl. G. Montaudo, S. Caccamese, U. Librando, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 534–536) nicht mit der von R. Stoermer und E. Laage (*Chem. Ber.* **1921**, *54*, 77–85) als Nebenprodukt gefundenen  $\alpha$ -Truillsäure überein;  $\beta$ : schwach gebogene säbelförmige Kristallaggregate mit leiterförmig aneinander gereihten monoklinen ( $P_2_1/a$ ,  $a = 31.3$ ,  $b = 4.04$ ,  $c = 6.05 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.3^\circ$ ) Einkristallen, etwa halb so dick wie breit mit konvex gewölbten schmalen Flächen, aus Diethylether durch Überschichten mit Petrolether bei  $4^\circ\text{C}$ [7]. Festkörperabsorption:  $\lambda_{\max}(E_{\text{rel}}) = 241$  (0.98), 282 (sh, 0.97), 308 (1.00), 315 (1.00), 364 (sh, 0.39), 390 (sh, 0.26), 440 (sh, 0.11) nm.
- [9] E. D. Eanes, G. Donnay, *Z. Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphys., Kristallchem.* **1959**, *111*, 368–371; dort wird aus Röntgenbeugungsaufnahmen auf völlige Abwesenheit einer bevorzugten Orientierung geschlossen, und dies wird in [7] ausdrücklich bestätigt.
- [10] Weder von **2** noch von **3** sind Hydrate bekannt; wir danken Prof. M. Lahav für die Bestätigung, daß Truill- und Truxinsäuren hygroskopisch sind.
- [11] G. Kaupp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *161*, 119–143.
- [12] G. Kaupp, W. Rammensee, unveröffentlicht.
- [13] Von G. Wegner stammt der Vorschlag, die Kristalle an der äußersten Absorptionskante zu belichten. Es bleibt abzuwarten, ob sich unter derartigen Bedingungen entgegen[7] Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen unter Erhalt der Raumgruppe (z.B.  $P_2_1/n$  anstelle von  $Cc$  bei **2**[9]) erreichen lassen.
- [14] H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, M. B. Hursthorne, M. Motellalli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 611; H. Nakanishi, W. Jones, J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, *71*, 44–48; D. A. Dougherty, C. S. Choi, G. Kaupp, A. B. Buda, J. M. Rudzinski, E. Osawa, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1986**, 1063–1070.

## Photodimerisierung von Anthracenen im Kristall: Neue Ergebnisse durch Anwendung der Kraftmikroskopie\*\*

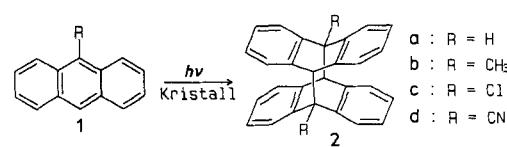
Von Gerd Kaupp\*

Mit der Kraftmikroskopie (Atomic Force Microscopy, AFM) lassen sich Phasenumwandlungen bei topochemischen Photoreaktionen erstmals detailliert studieren<sup>[1]</sup>. Besonders wichtig erscheinen Klärungen bei Anthracenphotodimerisierungen, denn dort werden besonders schwerwiegende Verletzungen des topochemischen Prinzips registriert. So ist bereits die [4 + 4]-Photodimerisierung von Anthracen topochemisch verboten<sup>[2]</sup>. Anthracenderivate, die im  $\alpha$ -Typ kristallisieren, z.B. 9-Cl-, 9-Br-, 9-CH<sub>3</sub>-, 9-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>- und 9-CO-NH<sub>2</sub>-Anthracen<sup>[3]</sup>, geben topochemisch erlaubt die erwarteten Kopf/Schwanz-Dimere. Demgegenüber gibt es nur zwei Anthracenderivate, 1,5-Dichlor- und 1-(2,4-Dichlorphenyloxycarbonyl)-Anthracen, die im  $\beta$ -Typ kristallisieren und die erwarteten Kopf/Kopf-Dimere bilden. Die  $\beta$ -Typ-Kristalle von 9-Cl-, 9-CHO- und 9-CN-Anthracen liefern ausschließlich Kopf/Schwanz-Photodimere und viele andere  $\beta$ -Typ-Kristalle, z.B. 9-Br-, 9-CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-, 9-CO<sub>2</sub>H-, 1,10-Dichlor-Anthracen, sind trotz günstiger Abstände photostabil<sup>[3]</sup>. Die bisherigen Deutungsversuche<sup>[4, 5]</sup> beziehen Phasenneubildungen nicht ein und erwähnen nur sporadisch auch die Möglichkeit von Oberflächenreaktionen. Wir berichten hier über den kraftmikroskopischen Nachweis von Phasenneubildungen an den Kristalloberflächen typischer Anthracenderivate, wenn wie bei allen bisherigen Untersuchungen, selektiv in die langwellige Absorptionsbande eingestrahl wird<sup>[5]</sup>. Wir fanden keine prinzipiellen Unterschiede zwischen topochemisch erlaubten und verbotenen Reaktionen, sondern in allen Fällen Phasenneubildungen unter Schollenbildung.

\* Prof. Dr. G. Kaupp  
FB 9 – Organische Chemie I der Universität  
Postfach 2503, D-2900 Oldenburg

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG, der L.O.T. GmbH sowie Digital Instruments gefördert. Prof. Dr. W. Rammensee und J. Schreuer, Universität Köln, danken wir für die Indizierung der Kristallflächen.

Anthracen **1a** kristallisiert aus Ethanol monoklin prisma-tisch in Schuppen. Die Hauptfläche (001) zeigt unter dem AFM schwach ausgeprägte Wellen mit 2–4 nm hohen Stufen (Abb. 1 a). Nach 2 min Belichtung an der Luft oder im



Hochvakuum bildet sich trotz des topochemischen Verbots<sup>[2]</sup> das Dimer **2a**. Abbildung 1 b zeigt eindeutig, daß die Phasenbildung des kristallinen Produkts mit erheblichem vertikalem Materialtransport (senkrecht zur  $a/b$ -Ebene) verbunden ist. Es bilden sich bis zu 16 nm hohe Hügelketten entlang der Stufen, wobei jeweils am Fuß der Stufen eine Rinne erscheint. Da die Reaktion **1a** → **2a** nicht mit einer Dichteabnahme verbunden ist (durch Röntgenstrukturanalyse bestimmte Dichte von monoklinem Anthracen: 1.24<sup>[6]</sup>, von orthorhombischem Dianthracen: 1.28<sup>[7]</sup>), heißt dies, daß horizontal geschichtetes Material an den ursprünglichen Stufen aufgetürmt wird. Bei längerer Belichtung (5 und 12 min) wachsen die Hügel weiter bis zu einer maximalen Höhe von etwa 50 nm, um sich anschließend mehr und mehr zu Schollen miteinander zu vereinigen (Abb. 1 c, d). Das

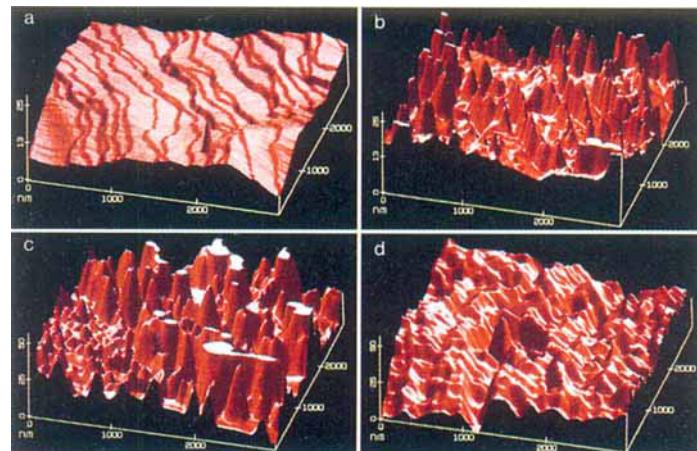


Abb. 1. AFM-Bilder der Hauptfläche (001) von **1a**: a) frisch; b) nach 2 min Belichtung; c) nach 5 min Belichtung; d) nach 12 min Belichtung.

Oberflächenmaterial ist unter dem Mikroskop leicht ablösbar geworden. Die Eindringtiefe des photochemisch wirksamen Lichts (überwiegend 365 nm) läßt sich zu ca. 200 nm abschätzen, wenn für die Festkörperabsorption<sup>[8]</sup> ein mit den Lösungsspektren vergleichbarer  $\epsilon$ -Wert von ca. 7000 angenommen wird. In diesem Bereich spielen sich die Molekülausführungen ab, und erst anschließend dringt das Licht in tiefere Schichten vor<sup>[9]</sup>. Abbildung 1 enthält viel direktere Informationen als elektronenmikroskopische Aufnahmen mit 9000facher Vergrößerung, bei denen die Herkunft des sich nur geringfügig ändernden Kontrasts unklar ist<sup>[10]</sup>.

Zum Ausschluß thermischer Effekte bei der Photolyse und zur Demonstration der Zuverlässigkeit der AFM-Messungen dienen die Belichtungen der nicht reaktiven Anthracen-9-carbonsäure **1**, R = CO<sub>2</sub>H (aus CH<sub>3</sub>OH, Plättchen, Hauptfläche (100); Abb. 2 a, b), und 9,10-Dibromanthracen (aus Benzol, triklin, Hauptfläche (010); Abb. 2 c, d). Nach 20

bzw. 10 min Belichtung an der Luft werden auch bei hoher Empfindlichkeit die gleichen Bilder wieder erhalten und dieselben Stellen der Kristalle wiedergefunden.

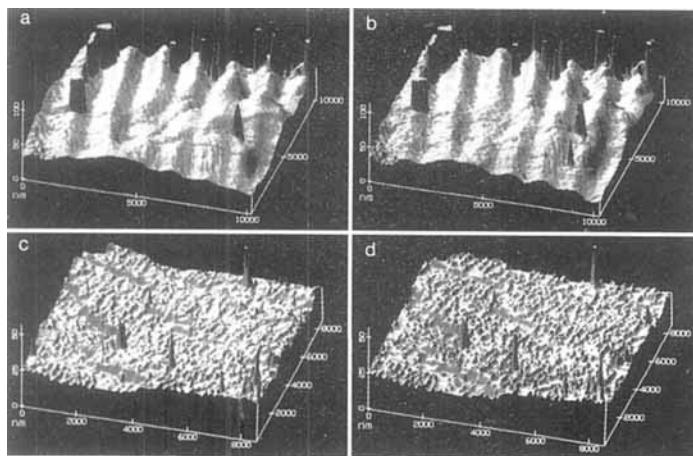


Abb. 2. AFM-Bilder der Hauptflächen von 9-Anthracencarbonsäure (100) a) vor und b) nach 20 min Belichtung sowie von 9,10-Dibromanthracen (010) c) vor und d) nach 10 min Belichtung.

9-Methylantracen **1b** (monokline Prismen aus Toluol) und 9-Chloranthacen **1c** kristallisieren im  $\alpha$ -Typ mit Kopf-Schwanz-Paaren und ergeben – wie topochemisch erwartet – die Kopf/Schwanz-Photodimere **2b**<sup>[11]</sup> bzw. **2c**. Es zeigt sich aber auch hier, daß bei der Belichtung von Beginn an erhebliche Transportprozesse in vertikaler Richtung auftreten. Obwohl die (100)-Oberfläche von **1b** ziemlich rauh ist, sieht man in den Abbildungen 3a, b sehr deutlich, daß schon 1 min Belichtung hügel- und schollenartige Aufwachstungen beträchtlicher Höhe (bis zu 150 nm) ergibt. Längere Belichtung (5 min, Abb 3c) führt zu keinem weiteren Höhen-, sondern zu Breitenwachstum. Dabei zeigt die stärkere Vergrößerung (Abb. 3d), daß wohlgeformte Schollen unterschiedlicher Größe mit klaren Begrenzungslinien vorliegen, die einen leicht ablösbar weißen Überzug bilden. Der Kristall

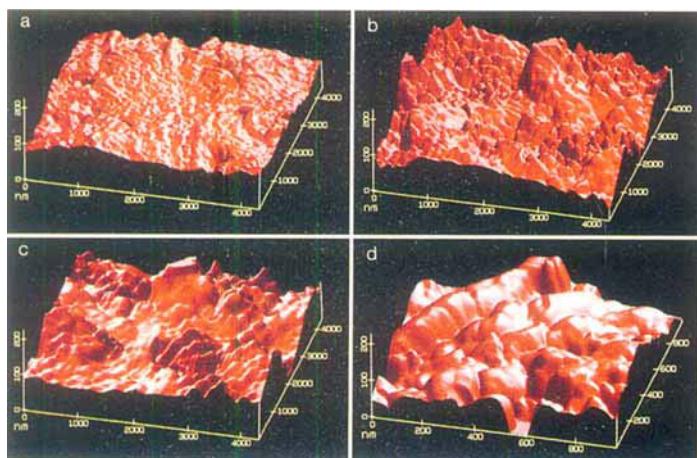


Abb. 3. AFM-Bilder der großen Hauptfläche (100) von **1b**: a) frisch; b) nach 1 min Belichtung; c, d) nach 5 min Belichtung.

zeigt jetzt Risse unter dem Stereomikroskop. Die Annahme minimaler atomarer und molekularer Bewegungen mit Bildung fester Lösungen im Kristallinnern<sup>[2]</sup> kann diese Beobachtungen offensichtlich *nicht* vorhersehen.

Bei 9-Chloranthacen **1c** (Plättchen aus Dichlorethan) ist die Schollenbildung besonders deutlich, wenn die morphologisch dominante Fläche (Netzebenenabstand  $d = 7.015(4)$  Å; eine eindeutige Zuordnung zu einer der beiden beschriebenen Modifikationen von **1c**<sup>[3]</sup> war nicht möglich) 1 min belichtet wird (Abb. 4). Die Schollen sind schwach geneigt und nehmen bei unterschiedlichen Höhen von bis zu 80 nm eine Vorzugsrichtung ein. Diese bleibt auch nach 5 min Belichtung noch erhalten, jedoch sind die Schollen danach viel massiver geworden und teilweise zusammengewachsen. Dem vertikalen Transport schließt sich also sogleich ein horizontaler an, wobei in der zweiten Phase wahrscheinlich die Photodimerisierung in und auf den Schollen vervollständigt wird.

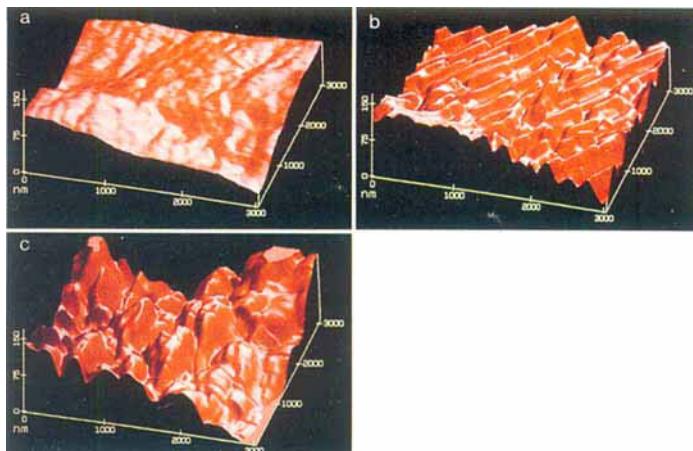


Abb. 4. AFM-Bilder der Hauptfläche (100) von **1c**: a) frisch; b) nach 1 min Belichtung; c) nach 5 min Belichtung.

Besonders schwer verständlich erschien bisher das Verhalten des im  $\beta$ -Typ kristallisierenden 9-Anthracencarbonitrils (**1d**, orthorhomatische Nadeln aus Benzol), das trotz günstiger topochemischer Voraussetzungen nicht das Kopf/Kopf-, sondern das „falsche“ Kopf/Schwanz-Dimer **2d** bildet<sup>[3, 11]</sup>. Aus Abbildung 5 ist ersichtlich, daß schon nach 1 min Belichtung Hügelketten sehr unterschiedlicher Höhen (30 oder 200 nm) mit Vorzugsrichtung ungefähr entlang der ursprünglichen Wellen gebildet werden. Diese wachsen weiter und bilden schließlich, ähnlich wie bei **1a**, **1b** und **1c** mehr und mehr schollenartige Gebilde (Abb. 5). Die röntgenogra-

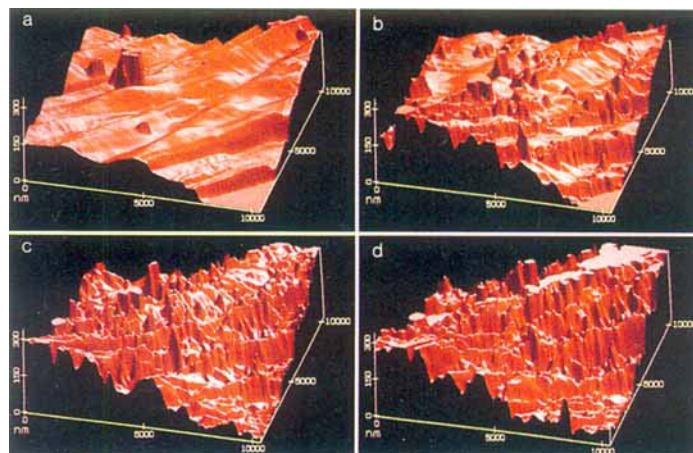


Abb. 5. AFM-Bilder der (010)-Fläche von **1d**: a) frisch; b) nach 1 min Belichtung; c) nach 6 min Belichtung; d) nach 20 min Belichtung.

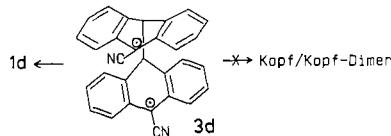
phischen Dichten sind für orthorhombrisches **1d** 1.30<sup>[12]</sup> und für triklines **2d** 1.309<sup>[13]</sup>. Es gibt hier also unabhängig vom Kristallsystem *keinen* Sondermechanismus, etwa weil sich bei der Reaktion formal jedes zweite der Anthracencarbonitril-Moleküle umdrehen muß.

Die AFM-Ergebnisse zeigen erneut<sup>[11]</sup>, daß Photoreaktionen von Festkörpern an der Oberfläche stattfinden, wenn selektiv in die langwellige Absorptionsbande eingestrahlt wird. Wieder bleiben Kompressionen durch den Kristallverband offenbar auch bei kleinen Umsätzen aus. Dies verdeutlicht, daß man bei der Deutung von Festkörperphotolyse die Phasenneubildungen nicht außer Acht lassen darf. Dabei ist zu bedenken, daß trotz völliger Umorientierung der Moleküle (Abb. 1, 3, 4, 5) die Packung der Eduktmoleküle im Kristall auf jeden Fall einen Regioselektivitätsvorteil begründet, der auch genutzt wird, wenn dem nicht andere Gründe widersprechen und wenn zusätzlich elektrostatische Effekte (im entsprechenden Kopf/Schwanz-Diradikal, anders als bei **3d**) den Ringschluß begünstigen.

Obwohl sich bei diesen Photodimerisierungen die Dichte nicht verringert, wird offenbar dennoch lokaler Druck in den stapelförmig gebauten Kristallen von **1d**<sup>[13]</sup> aufgebaut, der letztlich zur Umorientierung und zum Transport in die Vertikale zur jeweils größten ausgebildeten Fläche führt. Die entstehenden Dimere **2** sind dicker und kürzer als die flachen Scheiben von **1**. Dies führt dann weniger zu einer Vulkan-<sup>[11]</sup>, sondern mehr zur Schollenbildung, wenn die ursprüngliche Oberfläche möglichst an Schwachstellen aufgebrochen wird. Die Abbildungen 1, 3, 4 und 5 zeigen dies erstmals mit hohem Detailreichtum für reale (nicht gemittelte) Oberflächen.

Man braucht sich nach Kenntnis dieser AFM-Bilder nicht mehr zu wundern, daß die weit voneinander entfernten Reaktionszentren<sup>[12]</sup> der Anthracenmoleküle bei den umfangreichen Transportvorgängen zusammenfinden können<sup>[14]</sup>.

Die Erklärung für das völlige Fehlen des Kopf/Kopf-Dimers von 9-Anthracencarbonitril zugunsten von **2d**<sup>[13]</sup> muß aus dem bekannten Diradikalmechanismus<sup>[15]</sup> mit dessen polaren Effekten<sup>[16]</sup> begründet werden: Ein von der Kristallpackung und auch elektronisch begünstigtes Diradikal **3d** hat den Nachteil elektrostatischer Abstoßung bei einer Bindungsbildung zwischen den beiden Radikalzentren. Es wird



daher lieber wieder zu zwei Molekülen **1d** durch Bindungsbruch zerfallen, und ein bleibendes chemisches Ereignis tritt nur dann ein, wenn sich zwei Moleküle **1d** in einer der Kristallpackung entgegengesetzten Orientierung treffen. Dafür gibt es offenbar angesichts der vielseitigen Transportvorgänge ausreichend Gelegenheit. Alternativ könnte mit derselben Konsequenz in geringer Ausbeute labiles Kopf/Kopf-Dimer (siehe<sup>[11]</sup>) intermediär aus **3d** entstehen und die Phasenneubildung ähnlich wie bei den isolierbaren Dimeren **2** einleiten, um anschließend über **3d** thermisch zu zerfallen (siehe auch<sup>[5]</sup>).

Die Ergebnisse der AFM-Messungen sind Grundlage für die Entwicklung neuer umfassender Theorien der Reaktivität organischer Kristalle. Der durch Röntgenstrukturanalysen erschließbaren Statik der Kristalle muß die Dynamik der Phasenneubildung hinzugefügt werden, was mit Röntgenstrukturanalysen nur bei Einkristall-zu-Einkristall- oder zumindest topotaktischen Umwandlungen gelingt. Weitere Er-

kenntnisse auch für nicht topotaktische Reaktionen sind aus Belichtungen mit polarisiertem Licht unterschiedlicher Intensität und durch die – technisch noch nicht mögliche – Vermessung sehr schmaler Kristallflächen mit der AFM-Methode zu erwarten.

### Experimentelles

Details der AFM-Messungen siehe [1]. Die Kristalle werden durch langsames Verdunsten der betreffenden Lösungsmittel bei Raumtemperatur aus gesättigter Lösung gewonnen, abgesaugt und gewaschen. Zur Selektion dient ein Stereomikroskop. Die Belichtungen werden direkt am mit der Hauptfläche horizontal auf dem AFM montierten Kristall mit einem Hanau-150 W-Hg-Hochdruckbrenner durch Solidex bei 18 °C in 5 cm Abstand vorgenommen oder im Hochvakuum in 15 cm Abstand bei acht- bis zehnfacher Dauer und 0 °C. Alle Messungen werden mehrfach mit neuen Kristallen wiederholt. Nach Messung am ursprünglichen Ort werden zur Kontrolle auch andere Stellen der jeweiligen Fläche untersucht, um sicherzustellen, daß die Photoreaktion überall abläuft und nicht etwa auf spezielle Bereiche beschränkt bleibt. Die Produktanalyse wird mit von belichteten Kristallen abgeschabtem Material mit HPLC und bei präparativen Kontrollversuchen mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie vorgenommen. Anthracchinonbildung tritt an der Luft nur in vernachlässigbarem Umfang auf (<5 % des Umsatzes in allen Fällen).

Zur Flächenindizierung werden mehrere Einkristalle mit derselben Orientierung wie bei den AFM-Messungen in ein Röntgendiffraktometer (Philips PW 1800) eingebracht. Aus den Reflexen werden die *d*-Werte bestimmt und zusammen mit den bekannten Gitterparametern die Flächenlagen berechnet.

Eingegangen am 26. Oktober 1991,  
veränderte Fassung am 12. März 1992 [Z 4990]

CAS-Registry-Nummern:

**1a**, 120-12-7; **1b**, 779-02-2; **1c**, 716-53-0; **1d**, 1210-12-4.

- [1] G. Kaupp, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 606; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1992**, *31*, Nr. 5.
- [2] M. D. Cohen, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 439–447; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 386–394; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1979**, *50*, 1–10.
- [3] G. M. J. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **1971**, *27*, 647–678; Stapelstrukturen: M. D. Cohen, Z. Ludmer, Y. Yakhot, *Phys. Status Solidi. B* **1975**, *67*, 51–61; J. P. Cox, G. A. Sim, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 404–410.
- [4] J. Ramamurthy, K. Venkatesan, *Chem. Rev.* **1987**, *87*, 433–481; E. A. Chandross, J. Ferguson, *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 3564–3567; D. P. Craig, P. Sarti-Fantoni, *Chem. Commun.* **1966**, 742–743; M. D. Cohen, Z. Ludmer, J. M. Thomas, J. O. Williams, *ibid.* **1969**, 1172–1173; G. M. Parkinson, M. J. Gorringe, S. Ramdas, J. O. Williams, J. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 134–135.
- [5] Von G. Wegner stammt der Vorschlag, zu versuchen Einkristall-zu-Einkristall-Umwandlungen durch Einstrahlung in die äußerste Absorptionskannte zu erreichen. Es bleibt abzuwarten, ob auf diese Weise die Raumgruppe der Eduktkristalle auch bei den Dimeren fixiert werden kann (diese kristallisieren durchweg mit abweichenden Raumgruppen), oder ob dann das „richtige“ Kopf/Kopf-Dimer von **1d** entsteht.
- [6] A. M. Mathieson, J. M. Robertson, V. C. Sinclair, *Acta Crystallogr.* **1950**, *3*, 245–247.
- [7] M. Ehrenberg, *Acta Crystallogr.* **1966**, *20*, 177–182; C. S. Choi, P. L. Marinkas, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1980**, *36*, 2491–2493.
- [8] Anthracen-Festkörperspektrum (diffuse Reflexion):  $\lambda_{\text{max}}(E_{\text{el}}) = 351(\text{sh}, 0.86), 365(0.95), 385(1.00), 407(0.93) \text{ nm}$ ; parallel zur Kristallachse *b* polarisiertes Licht dringt viel weniger tief durch die Hauptfläche in den Kristall ein, da der Extinktionskoeffizient (21 300) dreimal größer ist als von senkrecht zur *b*-Achse polarisiertem Licht (7040); A. Bree, L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.* **1956**, 2662–2670.
- [9] Die hochauflösten zunächst nahezu senkrecht, später geneigt auf der Oberfläche stehenden Schollen aus **2a** haben von ihrem Abstand und ihrer Länge nichts gemeinsam mit den ca. 50 000 nm langen 2000 nm dicken Nadeln parallel zur *a*-Achse oder mit den ebenso langen ca. 20 000 nm breiten Lanzetten von Sarti-Fantoni et al. nach mehrstündiger Belichtung mit geringer Intensität: D. Donati, G. G. T. Guarini, P. Sarti-Fantoni, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1973**, *21*, 289–297.
- [10] A. P. Rood, D. Emerson, H. J. Milledge, *Proc. R. Soc. London A* **1971**, *324*, 37–43; ebensoviel klar ist das „Netzwerk parallel zu den *a*, *b*-Ebenen des Anthracenkristalls“ („Imageverstärker“ wegen schneller Zerstörung durch den Elektronenstrahl), das elektronenmikroskopisch aufgrund des erhaltenen Kontrasts so gedeutet wurde: J. M. Thomas, E. L. Evans, J. O. Williams, *ibid.* **1972**, *331*, 417–427.
- [11] Im Gegensatz dazu entsteht bei der Belichtung von **1b** in Lösung neben **2b** auch das thermolabile Kopf/Kopf-Dimer (G. Kaupp, E. Teufel, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 3669–3674), dessen Vorkommen zuvor übersehen worden war. Zuverlässige Abschätzungen über die Stabilität eines 9,10-Kopf/Kopf-Dimers von **1d** liegen nicht vor.

- [12] H. Rabaud, J. Clastre, *Acta Crystallogr.* **1959**, *12*, 911–915.  
 [13] C. R. Theocharis, W. Jones, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **1985**, *81*, 857–874.  
 [14] Es wird zu prüfen sein, ob die Angaben über Epitaxie der Dimerkristalle **2a** in mindestens sechs Orientierungen neu interpretiert werden müssen, weil sie konzeptionell von einer Kristallisation im Innern des Anthracen-kristalls ausgehen: M. M. Julian, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 558–560; D. P. Craig, J. Rajikan, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1978**, *74*, 292–303.  
 [15] G. Kaupp, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 844–878; *ibid.* **1977**, 254–275; für UV/VIS-Diradikalspektren gibt es bereits eine Übersicht [M. J. Johnston in *Handbook of Photochemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: J. C. Scaiano), CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1989, Kap. 2], jedoch erwähnt diese nicht die ersten 1,4-Diradikalspektren [G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 232–234; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 215–217], die zudem sehr viel besser aufgelöst sind als die späteren der Arbeitsgruppe Scaiano/Johnston und anderer.  
 [16] G. Kaupp, H.-W. Grüter, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 943–944; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 881–882; *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1458–1471.

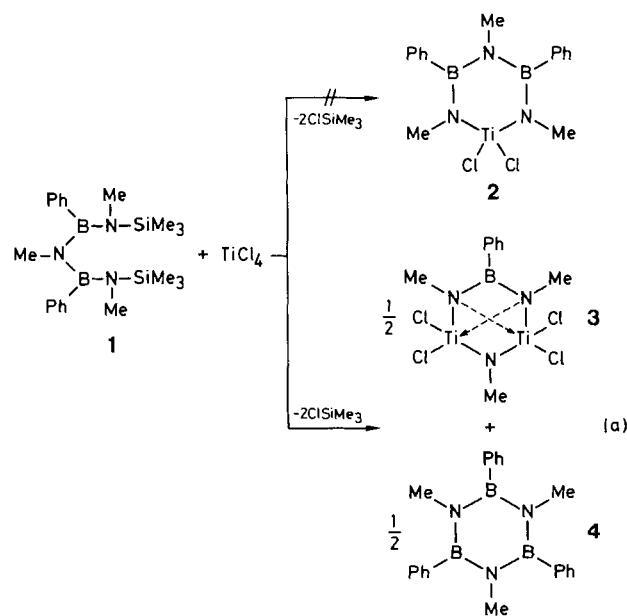
## Cyclometallaborazine, Borazine mit Metallatomen als Ringbausteine: PhB(MeN)<sub>3</sub>(TiCl<sub>2</sub>)<sub>2</sub> \*\*

Von Hans-Joachim Koch, Herbert W. Roesky\*,  
 Rakesh Bohra, Mathias Noltemeyer  
 und Hans-Georg Schmidt

Professor Anton Meller zum 60. Geburtstag gewidmet

Borazin wurde erstmals von A. Stock und E. Pohland im Jahre 1926 beschrieben<sup>[1]</sup>. Die Zahl der am Ringgerüst substituierten Borazine ist Legion. Bisher sind unseres Wissens jedoch keine Derivate bekannt, die im Borazingerrüst Übergangsmetallatome als Ringbausteine enthalten. Lediglich viergliedrige borhaltige Metallacyclen sind bereits beschrieben worden<sup>[2–4]</sup>.

Für die Synthese der Zielverbindung diente als Edukt das von Nöth et al.<sup>[5]</sup> hergestellte Methyl-bis[(methyl(trimethylsilyl)amino)phenylboryl]amin **1**. Dieses sollte mit Titanhalogeniden unter Ringschluß zu **2** reagieren. Bei der Umsetzung von **1** mit Titan-tetrachlorid im Molverhältnis 1:1 in



[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, H.-J. Koch, Prof. R. Bohra, Dr. M. Noltemeyer, H.-G. Schmidt  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

CHCl<sub>3</sub> entstand jedoch nicht **2**, sondern in nahezu quantitativer Ausbeute (je 49%) **3** als rotbraunes Pulver und das substituierte Borazin **4**<sup>[6]</sup> [Gl. (a)].

Von **3**, das in THF und MeCN gut löslich ist, erhielten wir aus THF tief dunkelrote Kristalle, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis der Strukturanalyse<sup>[7]</sup>, das belegt, daß **1** mit Titan-tetrachlorid unter Einbau von zwei Titandichlorideinheiten reagierte. Ei-

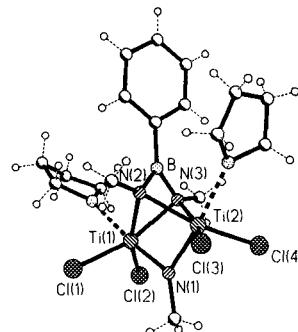
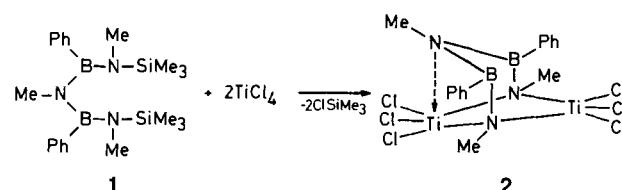


Abb. 1. Struktur von **3** im Kristall mit zwei koordinierten THF-Molekülen. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti(1)-Ti(2) 273.6(1), Ti(1)-N(1) 188.9(3), Ti(1)-N(2) 212.8(3), B-N(2) 145.3(6), B-N(3) 144.7(5), Ti(2)-N(1) 186.3(3), Ti(2)-N(2) 213.5(3); Ti(1)-N(1)-Ti(2) 93.6(1), Ti(1)-N(2)-Ti(2) 79.9(1), Ti(1)-N(3)-Ti(2) 79.7(1).

ne Erhöhung der Ausbeute an **3** durch Umsetzung von **1** und Titan-tetrachlorid in Verhältnis 1:2 gelang nicht. Auch ein Nebenprodukt, das den Reaktionsablauf erklären könnte, war nicht zu isolieren. Erst ein Lösungsmittelwechsel von CHCl<sub>3</sub> zu Hexan führte zum instabilen Zwischenprodukt **5**.



Neben **5** entstanden **4**, Spuren von **3** sowie ein rotbraunes, TiN-haltiges Polymer. Verbindung **5** ist gelb und fällt kristallin in einer Ausbeute von 17.5% an. Die Röntgenstrukturanalyse ergab zwei Moleküle **5** in der asymmetrischen Einheit<sup>[8]</sup>.

Anhand der Strukturen von **3** und **5** (Abb. 2) sowie der experimentellen Befunde scheint folgender Reaktionsverlauf

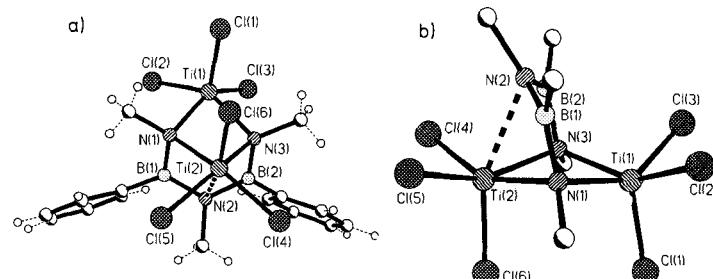


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. a) Aufsicht, b) Seitenansicht. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: Ti(1)-Ti(2) 326.4(1), Ti(1)-N(1) 209.6(4), Ti(1)-N(3) 210.8(3), B(1)-N(1) 145.0(6), B(2)-N(2) 147.2(7), B(2)-N(3) 146.3(6), Ti(2)-N(1) 210.7(3), Ti(2)-N(3) 212.2(4), Ti(1)-N(1)-Ti(2) 101.9(2), N(1)-Ti(1)-N(3) 75.6(1).